

Washing compsn. contg. two alkyl poly:glycoside cpds. - ethoxylated fatty alcohol and soap, with good performance and biodegradability, derived mainly from renewable resources

Patent Number : **EP-474915**

International patents classification : C11D-003/22 C11D-010/04 C11D-001/68 C11D-001/72 C11D-001/83 C11D-009/26 C11D-017/00 C11D-001/68 C11D-001/72

* Abstract :

EP-474915 A Low-foaming, liq. and powdered compsns. for machine washing comprises 3-30% alkylpolyglycoside (A); 3-30% ethoxylated fatty alcohol (B); 5-30% soap and 0-5% other surfactants. (A) is a mixt. of at least 2 cpds. of formula (I) and (II): R-O-Zn (I) R'-O-Z'm (II) R = 8-11C linear or branched, satd. or unsatd., or mixts.; R' = 12-18C linear or branched, satd. or unsatd., or mixts.; Z and Z' = polyglycosyl gp. with n or m hexose or pentose units, or mixts.

n and m = 1-3. The mole ratio (I):(II) is 1:10-2:1, and n and m are both 1.1-2.

USE/ADVANTAGE - The compsns. consist predominantly of materials made from renewable resources; provide good cleaning and have excellent biodegradability. The use of 2 or more (A) improves performance. (Dwg.0/0)

EP-474915 B A low-foam, liquid or powder machine detergent containing 3 to 30% of alkyl polyglycoside 3 to 30% of fatty alcohol oxyethylate 5 to 30% of soap and 0 to 5% of other surfactants, characterized in that the alkyl polyglycoside contains a mixture of at least 2 components of the formulae I and/or II R-O-Zn (I) R'-O-Z'm (II) in which R is a linear or branched, saturated or unsaturated alkyl radical with 8 to 11 carbon atoms or mixtures thereof, Zn is a polyglycosyl radical with n = 1 to 3 hexose or pentose units or mixtures thereof, R' is a linear or branched, saturated or unsaturated alkyl radical with 12 to 18 carbon atoms or mixtures thereof and Z'm is a polyglycosyl radical with m = 1 to 3 hexose or pentose units or mixtures thereof.

(Dwg.0/0)

US5370816 A Low-foaming detergent compsn. comprises (a) a mixt. contg. a bimodal distribution of (i) 2-10 wt.% of short-chain alkyl polyglycosides ROZn and (ii) 3-20 wt.% of longer-chain alkyl polyglycosides R'OZ'm; (b) 3-30 wt.% fatty alcohol ethoxylate; (c) 5-30 wt.% soap; and (d) 0-5 wt.% other surfactants.

R is a mixt. of opt. branched opt. satd. (7-11C)alkyls; Zn is a polyglycosyl contg. 1-3 hexose and/or pentose units; R' is a mixt. of linear or branched opt. satd. (12-18C)alkyls; and Z'm is a polyglycosyl contg. 1.1-2 hexose and/or pentose units.

ADVANTAGE - Raw materials used are renewable, giving good washing results and biodegradability. (Dwg.0/0)

* Publication data :

Patent Family : EP-474915 A 19920318 DW1992-12 11p * AP:
1990EP-0124033 19901213 DSR: AT BE CH DE DK ES FR GB

GR IT LI LU NL SE
DE4029035 A 19920319 DW1992-13 7p AP: 1990DE-4029035
19900913

NO9103615 A 19920316 DW1992-20 C11D-003/22 AP:
1991NO-0003615 19910912

CA2051189 A 19920314 DW1992-21 C11D-003/22 AP:
1991CA-2051189 19910911

JP04234499 A 19920824 DW1992-42 C11D-010/04 7p AP:
1991JP-0233482 19910912

US5370816 A 19941206 DW1995-03 C11D-009/00 6p

AP: 1991US-0733845 19910722; 1993US-0054829 19930430

EP-474915 B1 19950621 DW1995-29 C11D-010/04 Ger 12p AP:

1990EP-0124033 19901213 DSR: AT BE CH DE DK ES FR GB
GR IT LI LU NL SE

DE59009299 G 19950727 DW1995-35 C11D-010/04 FD: Based
on EP-474915 AP: 1990DE-5009299 19901213; 1990EP-0124033
19901213

NO-178232 B 19951106 DW1995-49 C11D-003/22 FD:

Previous Publ. NO9103615 AP: 1991NO-0003615 19910912

ES2076285 T3 19951101 DW1995-50 C11D-010/04 FD: Based

on EP-474915 AP: 1990EP-0124033 19901213

EP-474915 B2 19980610 DW1998-27 C11D-010/04 Ger AP:

1990EP-0124033 19901213 DSR: AT BE CH DE DK ES FR GB

GR IT LI LU NL SE

JP3132731 B2 20010205 DW2001-10 C11D-010/04 8p FD:

Previous Publ. JP4234499 AP: 1991JP-0233482 19910912

Priority n° : 1990DE-4029035 19900913

Covered countries : 18

Publications count : 12

Cited patents : EP--75994; US----171; US3547828

* Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (CHEM) HUELS AG

Inventor(s) : BALZER D; BECK R; GASBER W

* Accession codes :

Accession N° : 1992-089708 [12]

Sec. Acc. n° CPI : C1992-041296

* Derwent codes :

Manual code : CPI: A10-E08 A12-W12A

D11-A03 D11-A10 D11-D07 E07-A02

Derwent Classes : A25 A97 D25 E19

Compound Numbers : 9212-A7101-M

9212-A7102-M

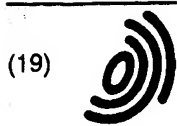
* Update codes :

Basic update code : 1992-12

Equiv. update code : 1992-13; 1992-20;

1992-21; 1992-42; 1995-03; 1995-29; 1995-

35; 1995-49; 1995-50; 1998-27; 2001-10



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 474 915 B2**

(12) **NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Entscheidung über den
Einspruch:
10.06.1998 Patentblatt 1998/24

(51) Int Cl.⁶: **C11D 10/04**

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:
21.06.1995 Patentblatt 1995/25

(21) Anmeldenummer: **90124033.3**

(22) Anmeldetag: **13.12.1990**

(54) **Waschmittel**

Detergent

Détergent

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE

(30) Priorität: **13.09.1990 DE 4029035**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.03.1992 Patentblatt 1992/12

(73) Patentinhaber: **HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT**
45764 Marl (DE)

(72) Erfinder:
• **Balzer, Dieter, Dr.**
W-4358 Haltern (DE)
• **Beck, Rudolf**
W-4370 Marl (DE)
• **Gasber, Willi**
W-4370 Marl (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 403 948 EP-A- 0 075 994
WO-A-90/04630 US-A- 3 547 828
US-H- 171

- **Fettalkohole, Rohstoffe, Verfahren, Verwendung; Henkel KGaA, Düsseldorf 1982, S. 80/81**
- **Produktdatenblatt Triton(TM) BG 10**
- **Waschmittelchemie; Aktuelle Themen aus Forschung und Entwicklung; Hüthig Verlag, S. 128 bis 133.**

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

EP 0 474 915 B2

B Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft flüssige oder pulverförmige Zubereitungen zum Waschen von Textilien, deren Tenside weitestgehend aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden.

Flüssige Waschmittel bestehen heute vor allem aus anionischen Tensiden, insbesondere Alkylbenzolsulfonat, Fettalkoholoxethylat und Seife, wohingegen Waschpulver neben den Tensiden Alkylbenzolsulfonat und Fettalkoholoxethylat als wesentliche Wirkstoffe noch Buildersubstanzen, Bleichmittel und andere Elektrolyte enthalten. Gemeinsam ist flüssigen und pulverförmigen Waschmittelformulierungen, daß als Tenside insbesondere solche auf petrochemischer Basis eingesetzt werden.

Im Hinblick auf die zukünftige Rohstoffsituation (Erdölverknappung) ist diese petrochemische Basis ein erheblicher Nachteil. Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß biologische Abbaubarkeit und Ökotoxizität dieser Tenside häufig nicht das entsprechende Niveau von Tensiden auf nativer Basis erreichen.

Aufgabe der Erfindung war es daher, eine Tensidkombination für schwachschäumende Waschmittel zu finden, die weitestgehend aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden und die neben sehr guten Waschergebnissen hervorragend biologisch abbaubar sind.

Diese Aufgabe wurde gelöst durch eine Tensidkombination, die im wesentlichen aus Alkylpolyglycosiden, Fettalkoholoxethylaten und Seife besteht.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein schwachschäumendes, flüssiges oder pulverförmiges Maschinen-Waschmittel enthaltend

3 bis 30 % Alkylpolyglykosid
3 bis 30 % Fettalkoholoxethylat
5 bis 30 % Seife und
0 bis 5 % andere Tenside,

welches dadurch gekennzeichnet ist, daß das Alkylpolyglycosid eine Mischung aus 2 Komponenten der Formeln I bzw. II



enthält, in denen R einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 8 bis 11 Kohlenstoffatomen oder Gemische davon, Z_n ein Polyglycosylradikal mit $n = 1$ bis 3 Hexose- oder Pentoseeinheiten oder Mischungen davon, R' einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Gemische davon und Z'_m ein Polyglycosylradikal mit $m = 1$ bis 3 Hexose- oder Pentoseeinheiten oder Gemische davon bedeuten.

Die Verwendung von einem Alkylpolyglycosid in Kombination mit Fettalkoholoxethylaten und auch mit anionischen Tensiden ist an sich bekannt. So erwähnt bereits die DE-OS 593 422 die wascheffektverstärkende Wirkung von Alkylglycosid bei Seifen. Spätere Schriften wie EP-A 0 075 994, 075 995, 075 996, 094 118 und 317 614 beschreiben den Einsatz von Alkylpolyglycosid in Kombination mit anionischen und/oder nichtionischen Tensiden in Waschmitteln.

Überraschend wurde nun aber festgestellt, daß die erfindungsgemäße Formulierung mit 2 unterschiedlichen Alkylpolyglycosiden hervorragende Waschergebnisse liefert.

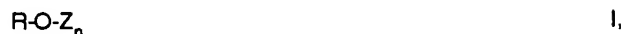
Es wird als Alkylpolyglycosid eine Mischung aus mindestens 2 Komponenten eingesetzt, die sich einerseits hinsichtlich der Kettenlänge ihrer Alkylgruppen stark unterscheiden und andererseits in unterschiedlicher Konzentration verwendet werden. Hauptkomponenten sind hierbei Alkylpolyglycoside, deren Alkylgruppen 12 bis 18 Kohlenstoffatome enthalten; Nebenkomponten sind solche, deren Alkylgruppe 7 bis 11 Kohlenstoffatome enthalten. Erfindungsgemäß in dem o. a. tensidischen Anteil ist ein Gehalt an kurzkettigem Alkylpolyglycosid von 1 bis 10 % und an langkettigem von 2 bis 20 %.

Weitere Bestandteile des erfindungsgemäßen Waschmittels in Abhängigkeit vom Aggregationszustand sind Fettalkoholoxethylate, sowie weitere Tenside in kleinen Mengen, Komplexbildner, Bleichmittel, optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Korrosionsinhibitoren, Schaumregulatoren, Stabilisatoren, Enzyme, Enzymstabilisatoren, Elektrolyte, hydrotrope Substanzen, Löslichkeitsvermittler, tc.

Alkylpolyglycoside

Erfindungsgemäß eingesetzte kürzerkettige Alkylpolyglycoside genügen der Formel I

5



10

in der R für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Alkylrest mit 7 bis 11 Kohlenstoffatomen oder Gemische davon und Z_n für einen Polyglycosylrest mit $n = 1,0$ bis 3 Hexose- oder Pentoseeinheiten oder Gemische davon stehen.

Bevorzugt werden Alkylpolyglycoside mit Alkylresten mit 8 bis 11 Kohlenstoffatomen sowie einem Polyglycosylrest von $n = 1,1$ bis 2. Besonders bevorzugt werden Alkylpolyglucoside.

Erfindungsgemäß eingesetzte längerkettige Alkylpolyglycoside genügen der Formel II

15



20

in der R' für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Alkylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Gemische davon und Z'_m für einen Polyglycosylrest mit $n = 1,0$ bis 3 Hexose- oder Pentoseeinheiten oder Gemische davon stehen.

Bevorzugt werden Alkylpolyglycoside mit Fettalkylresten mit 12 bis 16 Kohlenstoffatomen sowie einem Polyglycosylrest von $n = 1,1$ bis 2. Besonders bevorzugt werden Alkylpolyglucoside.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Alkylpolyglycoside können nach bekannten Verfahren auf Basis nachwachsender Rohstoffe hergestellt werden.

25

Beispielsweise wird Dextrose in Gegenwart eines sauren Katalysators mit n-Butanol zu Butylpolyglycosidgemischen umgesetzt, welche mit langkettigen Alkoholen ebenfalls in Gegenwart eines sauren Katalysators zu den gewünschten Alkylpolyglycosidgemischen umglycosidiert werden. Oder Dextrose wird unmittelbar mit dem gewünschten langkettigen Alkohol umgesetzt.

30

Die Struktur der Produkte ist in bestimmten Grenzen variierbar. Der Alkylrest R bzw. R' wird durch die Auswahl des langkettigen Alkohols festgelegt. Günstig aus wirtschaftlichen Gründen sind die großtechnisch zugänglichen Alkohole mit 7 bis 18 C-Atomen, insbesondere native Alkohole aus der Hydrierung von Carbonsäuren bzw. Carbonsäurederivaten. Verwendbar sind auch Ziegleralkohole oder Oxoalkohole.

35

Die Polyglycosylreste Z_n bzw. Z'_m werden einerseits durch die Auswahl des Kohlenhydrats und andererseits durch die Einstellung des mittleren Polymerisationsgrads n bzw. m z. B. nach DE-OS 19 43 689 festgelegt. Im Prinzip können bekanntlich Polysaccharide, z. B. Stärke, Maltodextrine, Dextrose, Galaktose, Mannose, Xylose, etc. eingesetzt werden. Bevorzugt sind die großtechnisch verfügbaren Kohlenhydrate Stärke, Maltodextrine und besonders Dextrose. Da die wirtschaftlich interessanten Alkylpolyglycosidsynthesen nicht regio- und stereoselektiv verlaufen, sind die Alkylpolyglycoside stets Gemische von Oligomeren, die ihrerseits Gemische verschiedener isomerer Formen darstellen. Sie liegen nebeneinander mit α - und β -glycosidischen Bindungen in Pyranose- und Furanoseform vor. Auch die Verknüpfungsstellen zwischen zwei Saccachridresten sind unterschiedlich.

40

Erfindungsgemäß eingesetzte Alkylpolyglycoside lassen sich auch durch Abmischen von Alkylpolyglycosiden mit Alkylmonoglycosiden herstellen. Letztere kann man z. B. nach EP-A 0 092 355 mittels polarer Lösemittel, wie Aceton, aus Alkylpolyglycosiden gewinnen bzw. anreichern. Der Glycosidierungsgrad wird zweckmäßigerweise mittels 1H -NMR bestimmt.

45

Die erfindungsgemäßen Waschmittel enthalten 1 bis 10 % kurzkettiges Alkylpolyglycosid, vorzugsweise 2 - 8 %, sowie 2 - 20 % langkettiges Alkylpolyglycosid, vorzugsweise 3 - 15 %, wobei das Verhältnis von kurzkettigem zu langkettigem Anteil 1 : 10 bis 2 : 1, vorzugsweise 2 : 10 bis 1 : 1 beträgt.

50

Im Vergleich zu fast allen anderen in Waschmitteln eingesetzten Tensiden gelten die Alkylpolyglycoside als überaus umweltverträglich. So liegt der mittels Kläranlagen-Simulationsmodell/DOC-Analyse bestimmte biologische Abbaugrad für die erfindungsgemäßen Alkylpolyglycoside bei 96 ± 3 %. Diese Zahl ist vor dem Hintergrund zu sehen, daß bei diesem Testverfahren (Totalabbau) bereits ein Abbaugrad ≥ 70 % die Substanz als gut abbaubar indiziert.

Auch die akute orale Toxizität LD 50 (Ratte) mit $> 10\,000$ mg/kg sowie die aquatische Toxizität LC 50 (Goldorfe) mit ca. 12 mg/l und EC 50 (Daphnien) mit 30 mg/l liegen um den Faktor 3 bis 5 günstiger als die entsprechenden Werte der heute wichtigsten Tenside. Ähnliches gilt für die Haut- und Schleimhautverträglichkeit.

55

Fettalkoholoxethylate

Fettalkoholoxethylat sind Verbindungen der Formel III



in der R^* einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 - 20 Kohlenstoffatomen und $x = 2$ bis 20, vorzugsweise 3 bis 15 bedeuten.

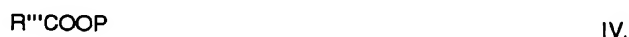
Die Verbindungen werden im allgemeinen durch Anlagerung von Ethylenoxid an längerkettige Alkohole in Gegenwart von basischen oder sauren Katalysatoren hergestellt. Günstig aus wirtschaftlichen Gründen sind großtechnisch zugängliche Alkohole mit 8 bis 22 C-Atomen aus der Hydrierung von Carbonsäuren bzw. Carbonsäurederivaten. Verwendbar sind aber auch Ziegleralkohole oder Oxoalkohole.

Die Alkoholoxethylate sind bekanntlich biologisch sehr gut abbaubar; günstig ebenfalls sind ihre Daten hinsichtlich Aquatoxizität, Haut- und Schleimhautverträglichkeit.

Die erfindungsgemäßen Waschmittel enthalten 3 bis 30 % Fettalkoholoxethylate, die auch Gemische sein können. Bevorzugt wird ein Gehalt von 5 bis 20 %.

Seife

Erfindungsgemäße fettsaure Salze bzw. ihre Säuren entsprechen der Formel IV



in der R''' einen gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen und P Wasserstoff, Alkali, Ammonium oder Alkanolammonium bedeuten.

Die erfindungsgemäßen Waschmittel enthalten 5 bis 30 %, vorzugsweise 7 bis 20 % Seife, die meist ein Gemisch von verschiedenen Komponenten sein wird.

Weitere tensidische Bestandteile

Erfindungsgemäß einzusetzen sind bis zu 5 % weitere anionische, nichtionische, zwitterionische und ampholytische Tenside. Insbesondere sind dies Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, α -Sulfofettsäureester, Fettalkoholsulfate, Fettalkoholethersulfate, Sulfobetaine, Fettsäurealkanolamide, Aminoxyde, Betaine, Sulfobetaine, etc.

Weitere nicht-tensidische Bestandteile

Als nichttensidische Bestandteile sind in erster Linie Builder zu nennen. Erfindungsgemäß verwendet werden wasserlösliche Builder wie unterschiedliche Polyphosphate, Phosphonate, Carbonate, Polycarboxylate, Citrate, Polyacetate wie NTA und EDTA, etc. bzw. deren Gemische. Diese Verbindungen werden gewöhnlich als Alkalisalze, vorzugsweise als Natriumsalze eingesetzt. Obwohl nicht komplexierend ist auch Natriumsulfat hier zu nennen. Ebenfalls erfindungsgemäß ist die Verwendung von wasserunlöslichen Buildern, wie Alumosilikaten geeigneter Teilchengröße (vgl. EP-A 0 075 994). Die Konzentration der Builder im Waschmittel beträgt 0 bis 70 %, vorzugsweise 0 bis 50 %.

Erfindungsgemäß eingesetzt werden ferner Bleichmittel wie Natriumperborat gegebenenfalls kombiniert mit Bleichaktivatoren wie Tetraacetylenethyldiamin etc. oder Percarbonat; in Frage kommen natürlich auch andere Bleichmittel (vgl. K. Engel, Tenside Surfactants 25, S. 21 (1988)). Die Konzentration der Bleichmittel beträgt 0 bis 40 %, vorzugsweise 0 - 30 %.

Erfindungsgemäß einzusetzen sind ggf. Stellmittel wie niedermolekulare 1- oder 2-wertige Alkohole, Alkylether von mehrwertigen Alkoholen, Hydrotropica wie Alkylbenzolsulfonate mit 1 bis 3 C-Atomen im Alkylrest, Alkanolamine oder Harnstoff, Enzyme wie insbesondere Proteasen sowie Enzymstabilisatoren, Korrosionsinhibitoren wie Alkalisilikate, optische Aufheller insbesondere auf Stilben- und Pyrazolinbasis, Schaumregulatoren, Vergrauungsinhibitoren wie z. B. Carboxymethylcellulose, Parfümöle, Farbstoffe und weitere für flüssige bzw. pulverförmige Waschmittel übliche Inhaltsstoffe.

Die Gesamteinhaltskonzentration in den erfindungsgemäßen Maschinenwaschmitteln beträgt für den tensidischen Anteil 0,3 - 20 g/l. Bevorzugt werden 0,5 - 10 g/l.

Beispiele

Durch die nachfolgenden Beispiele wird die Erfindung erläutert. Die in Tab. 1 aufgeführten Flüssigwaschmittelformulierungen enthalten außer den genannten, erfindungsgemäß verwendeten tensidischen Bestandteilen jeweils 6 % Triethanolamin, 12 % Ethanol, 6 % 1,2-Propylenglykol und Wasser auf 100 %.

Die in Tab. 2 aufgeführten Pulver enthalten außer den genannten, erfindungsgemäß verwendeten tensidischen Bestandteilen jeweils 10 % Natriumperborat, 4,5 % Na,Mg-Silikat, 14 % Na₂SO₄, 24 % Wessalith P, 3 % Sokalan CP 5, 8 % Na₂CO₃, 3,5 % TAED und 0,4 % Phosphonat.

Das Schäumvermögen wurde entsprechend DIN 53 902, Teil 1, bestimmt. Die Konzentration an waschaktiver Substanz betrug jeweils 1 g/l, registriert wurde das Schaumvolumen nach 5 Minuten. Das Waschvermögen wurde sowohl in der Linitestlaborwaschmaschine (d. h. bei mäßiger mechanischer Belastung) als auch in einer normalen Haushaltswaschmaschine gemessen, hierbei wurde ebenfalls die Schaumentwicklung überprüft, die in etwa den DIN-Werten entsprach.

Als Modellgewebe dienten 11 x 18 cm große Lappen aus WFK-Testgewebe mit Hautfett-Pigmentanschmutzung: Polyester (PE), Mischgewebe (MG) und Baumwolle (BW), als Wasser Trinkwasser (13 °dH). Polyester wurde bei 30 °C, Mischgewebe und Baumwolle bei 60 °C gewaschen. Bei der Linitestlaborwaschmaschine lag die Wirkstoffkonzentration bei 1 g/l, bei der Haushaltswaschmaschine bei 5 g/l, der pH jeweils bei etwa 7, das Flottenverhältnis bei etwa 1 : 60 bzw. 1 : 4, die Waschzeiten in beiden Fällen betrugen etwa 30 Minuten.

Bei der Linitestmaschine wurde der Waschvorgang nach jeweiligem Spülen 2 mal wiederholt. Die Waschwerte nach dem Trocknen der Gewebe wurden - wie üblich - spektralphotometrisch relativ zu einem Weißstandard (Datacolor, 560 nm) gemessen.

Flüssige Formulierungen

Tab. 1 zeigt den Vergleich der Eigenschaften der erfindungsgemäßen Waschmittel als Flüssigformulierung mit denen anderer bekannter Kombinationen sowie mit einem flüssigen Markenwaschmittel, bei dem man eine Rezepturoptimierung voraussetzen kann. Klarpunkt und Viskosität entsprechen in etwa dem für flüssige Waschmittel marktüblichen Standard. Das Schäumvermögen der erfindungsgemäßen Formulierungen zeigt - ohne weitere regulierende Additive - günstige Werte. Insbesondere gilt dies für das Waschvermögen.

Im Vergleich mit dem Markenwaschmittel (Beispiel 13(V) und selbst auch mit den Alkylpolyglycosidhaltigen Formulierungen (Beispiele 1 (V) bis 5 (V) verhalten sich die erfindungsgemäßen Waschmittel in ihrer Waschaktivität weit überlegen.

Pulverformulierungen:

Tab. 2 zeigt den Vergleich der Eigenschaften von erfindungsgemäßen pulverigen Waschmittelformulierungen mit denen einer bekannten Kombination bzw. mit einem Markenwaschmittel. Schüttdichte und Schäumvermögen wurden nach DIN-Methoden bestimmt.

Eine Abschätzung der Löslichkeit gelingt mittels zeitlicher Auftragung der elektrischen Leitfähigkeit, wobei als Meßwert 80 % einer mittleren Endleitfähigkeit beim Auflösen von 3 g Pulver in 800 ml Trinkwasser (13 °dH) genommen wurde. Die Meßwerte beinhalten einen Fehler von ± 5 %.

Abgesehen von einer etwas höheren Schüttdichte, typisch für agglomerierte Waschpulver im Vergleich zu dem sprühgetrockneten Markenprodukt (Beispiel 23) verhalten sich die erfindungsgemäßen Pulver sehr ähnlich und in ihren Waschwerten weit besser.

Überraschend ist, daß das bei Verwendung von Alkylpolyglycosid besonders bei Mischgeweben deutlich erhöhte Nachschäumvermögen durch die erfindungsgemäße Formulierung nochmals verbessert wird.

Folgende Abkürzungen wurden in den Tabellen verwendet:

Triton ^R BG 10 -	Alkylpolyglycosid von Rohm und Haas
Triton ^R CG 110 -	Alkylpolyglycosid von Rohm und Haas
C ₁₂ C ₁₄ [G 1.2] -	C _{12/14} -Alkylpolyglycosid mit einem Glycosidierungsgrad von 1.2
C ₁₂ C ₁₃ [G 1.1] -	C _{12/13} -Alkylpolyglycosid mit einem Glycosidierungsgrad von 1.1
C ₁₂ C ₁₃ [G 1.7] -	C _{12/13} -Alkylpolyglycosid mit einem Glycosidierungsgrad von 1.7
MARLIPAL ^R 24/60 -	C _{12/14} -Fettalkoholoxethylat mit 6 mol EO/mol
MARLIPAL ^R 24/80 -	C _{12/14} -Fettalkoholoxethylat mit 8 mol EO/mol
Seife 1 -	Kokosfettsäure neutralisiert mit Triethanolamin

EP 0 474 915 B2

(fortgesetzt)

Seife 2 -	90 Teile Rindertalg, 10 Teile Kokosfettsäure mit NaOH verseift
PE -	Polyester
MG -	Mischgewebe
BW -	Baumwolle

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tab. 1 a: Flüssigwaschmittel auf Basis Alkylpolyglucosidkombination/Fettalkoholoxethylat/Seife

Tenside	Beispiel												
	Nr. 1(V)	2(V)	3(V)	4(V)	5(V)	6	7	8	9	10	11	12	13(V)
Triton (R) BG 10	15	-	-	-	-	5	3.8	5	-	-	-	-	-
Triton (R) CG 110	-	15	-	-	-	-	-	-	5	3.8	3.8	5	-
C ₁₂ G ₁₄ 1.2	-	-	15	-	-	10	11.2	10	-	11.2	-	-	fl.
C ₁₂ G ₁₃ 1.1	-	-	-	15	-	-	-	-	10	-	11.2	-	Marken
C ₁₂ G ₁₃ 1.7	-	-	-	-	15	-	-	-	-	-	-	10	Wasch-
MARLIPAL (R) 24/60	15	-	15	15	-	15	15	-	15	15	15	15	mittel
MARLIPAL (R) 24/80	-	15	-	-	15	-	-	15	-	-	-	-	-
Seife 1	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10

Tab. 1 b: Eigenschaften und Ergebnisse der Beispiele 1(V) bis 12(V)

Tenside	Beispiel												
	Nr. 1(V)	2(V)	3(V)	4(V)	5(V)	6	7	8	9	10	11	12	13(V)
Klarpunkt (°C)	-10	-10	-5	-3	-5	-3	-2	-5	-5	-4	-5	-2	-
viskosität 25 °C	50	50	50	50	48	50	48	50	48	46	48	60	90
(mPa s)													
Schäumvermögen	50	50	30	70	40	50	40	50	50	40	40	30	40
60 °C DIN, nach 30 sec													
Waschvermögen													
(Remission (%))													
Lintest													
PEG 30 °C	14	11	17	18	17	19	20	19	19	21	23	21	13
MG 60 °C	23	24	27	26	28	29	29	34	30	32	30	29	17
BW 60 °C	33	33	34	34	36	37	39	40	40	39	40	39	37
Waschmaschine													
MG 60 °C	48	53	55	56	56	61	59	62	61	62	59	60	42
BW 60 °C	54	56	59	58	57	64	59	60	65	64	65	63	52

Tab. 2 a: Pulverförmige Formulierungen

Tenside	Beispiel Nr. 14(V)											
		15(V)	16(V)	17(V)	18(V)	19	20	21	22	23(V)		
Triton ^(R) BG 10	-	-	-	-	-	-	-	1.7	1.7	-	Pulverf. Marken- wasch-	
Triton ^(R) CG 110	5	-	-	1.7	1.3	1.3	2.5	-	-	-		
C ₁₂ C ₁₄ G _{1.2}	-	5	-	3.3	3.7	-	-	-	-	-		
C ₁₂ C ₁₃ G _{1(d)}	-	-	5	-	-	3.7	2.5	-	-	-		
MARLIPAL ^(R) 24/60	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5		
Seife 2	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5		

Tab. 2 b: Eigenschaften und Ergebnisse der Beispiele 14(V) bis 23(V)

Tenside	Beispiel Nr. 14(V)	15(V)	16(V)	17(V)	18(V)	19	20	21	22	23(V)
<u>Ergebnisse</u>										
Schüttdichte g/l	570	560	550	560	550	540	550	540	560	460
Löslichkeit (min)	1.3	1.2	1.1	1.1	1.1	1.2	1.2	1.2	1.1	1.5
Schäumvermögen 60 °C, DIN nach 30 sec	220	180	160	190	180	170	180	190	180	150
Waschvermögen (Remission (%))										
Waschmaschine										
MG 60 °C	53	54	54	54	58	59	58	60	59	45
BW 60 °C	59	59	60	62	63	62	61	61	61	58

Patentansprüche

1. Schwachschäumendes, flüssiges oder pulverförmiges Maschinen-Waschmittel I, enthaltend

3 bis 30 % Alkylpolyglycosid

3 bis 30 % Fettalkoholoxethylat
5 bis 30 % Seife und
0 bis 5 % andere Tenside,

dadurch g kennzeichnet,
daß das Alkylpolyglycosid aus mindestens 2 Komponenten der Formeln I bzw. II



gemischt wird, in denen R einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 8 bis 11 Kohlenstoffatomen oder Gemische davon, Z_n ein Polyglycosylradikal mit $n = 1$ bis 3 Hexose- oder Pentoseeinheiten oder Mischungen davon, R' einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Gemische davon und Z'_m ein Polyglycosylradikal mit $m = 1$ bis 3 Hexose- oder Pentoseeinheiten oder Gemische davon bedeuten, wobei das Mittel 1 bis 10 % kurzkettiges Alkylpolyglycosid und 2 bis 20 % langkettiges Alkylpolyglycosid enthält und das Verhältnis von kurzkettigem zu langkettigem Anteil 2 : 10 bis 2 : 1 beträgt.

2. Schwachschäumendes, flüssiges oder pulverförmiges Waschmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkylpolyglycoside Fettalkoholglucoside mit $n = 1.1$ bis 2 und $m = 1.1$ bis 2 sind.

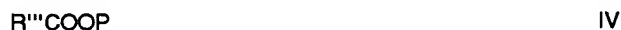
3. Schwachschäumendes, flüssiges oder pulverförmiges Waschmittel nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Fettalkoholoxethylat der Formel III



entspricht, in der R'' einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und $x = 2$ bis 20 bedeutet.

4. Schwachschäumendes, flüssiges oder pulverförmiges Waschmittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß R'' in Formel II einen Alkylrest mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen und $x = 3$ bis 15 bedeutet.

5. Schwachschäumendes, flüssiges oder pulverförmiges Waschmittel nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Seife der Formel IV



entspricht, in der R''' einen gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und P Wasserstoff, Alkali, Ammonium oder Alkanolammonium bedeutet.

6. Schwachschäumendes, flüssiges oder pulverförmiges Waschmittel nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als nichttensidische Bestandteile Builder, Bleichmittel, Stellmittel, Enzyme, Stabilisatoren, Vergrauungsinhibitoren, Korrosionsinhibitoren, optische Aufheller, Farbstoffe, Parfümöle und ggf. weitere Additive enthalten sind.

7. Schwachschäumendes, flüssiges oder pulverförmiges Waschmittel nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des tensidischen Anteils 0,3 bis 20 g/l beträgt.

Claim

1. A low-foam, liquid or powder machine detergent containing

3 to 30% of alkyl polyglycoside
 3 to 30% of fatty alcohol oxyethylate
 5 to 30% of soap and
 0 to 5% of other surfactants,

characterized in that the alkyl polyglycoside is mixed from at least 2 components of the formulae I and/or II



in which R is a linear or branched, saturated or unsaturated alkyl radical with 8 to 11 carbon atoms or mixtures thereof, Z_n is a polyglycosyl radical with $n = 1$ to 3 hexose or pentose units or mixtures thereof, R' is a linear or branched, saturated or unsaturated alkyl radical with 12 to 18 carbon atoms or mixtures thereof and Z'_m is a polyglycosyl radical with $m = 1$ to 3 hexose or pentose units or mixtures thereof, the composition containing 1 to 10% of short-chain alkyl polyglycoside and 2 to 20% of long-chain alkyl polyglycoside and the ratio of the short-chain constituent to the long-chain constituent being 2:10 to 2:1.

2. A low-foam, liquid or powder detergent according to claim 1, characterized in that the alkyl polyglycosides are fatty alcohol glucosides with $n = 1.1$ to 2 and $m = 1.1$ to 2.
3. A low-foam, liquid or powder detergent according to either of claims 1 to 2, characterized in that the fatty alcohol oxyethylate corresponds to the formula III



in which R'' is a linear or branched, saturated or unsaturated alkyl radical with 8 to 22 carbon atoms and x is 2 to 20.

4. A low-foam, liquid or powder detergent according to claim 3, characterized in that R'' in formula III is an alkyl radical with 10 to 20 carbon atoms and x is 3 to 15.
5. A low-foam, liquid or powder detergent according to any of claims 1 to 4, characterized in that the soap corresponds to the formula IV



in which R''' is a saturated or unsaturated alkyl radical with 8 to 22 carbon atoms and P is hydrogen, alkali metal, ammonium or alkanolammonium.

6. A low-foam, liquid or powder detergent according to any of claims 1 to 5, characterized in that builders, bleaches, fillers, enzymes, stabilizers, antiredeposition agents, corrosion inhibitors, optical brighteners, dyes, perfume oils and, where appropriate, further additives are present as non-surfactant ingredients.

7. A low-foam, liquid or powder detergent according to any of claims 1 to 6, characterized in that the concentration of the surfactant constituent is 0.3 to 20 g/l.

Revendications

1. Détergent liquide ou pulvérulent pour machine, à faible pouvoir moussant, renfermant

3 à 30 % d'un alkylpolyglycoside,
3 à 30 % d'un produit d'éthoxylation d'alcool gras,
5 à 30 % de savon, et
0 à 5 % d'autres surfactifs,

caractérisé en ce que l'alkylpolyglycoside renferme un mélange constitué par au moins deux composants des formules (I) et (II)



dans lesquelles R représente un radical alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, comportant de 8 à 11 atomes de carbone, ou des mélanges de ceux-ci, Z_n représente un radical polyglycosyle avec $n = 1$ à 3 unités hexose ou pentose ou des mélanges de ceux-ci, R' représente un radical alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, comportant de 12 à 18 atomes de carbone ou des mélanges de ceux-ci, et Z'_m représente un radical polyglycosyle avec $m = 1$ à 3 unités hexose ou pentose ou des mélanges de ceux-ci, où le produit contient de 1 à 10 % d'un alkylpolyglycoside à courte chaîne et de 2 à 20 % d'un alkylpolyglycoside à longue chaîne, et le rapport de la partie à courte chaîne à la partie à longue chaîne est de 2:10 à 2:1.

2. Détergent liquide ou pulvérulent, à faible pouvoir moussant, selon la revendication 1, caractérisé en ce que les alkylpolyglycosides sont des glucosides d'alcool gras avec $n = 1, 1$ à 2 et $m = 1, 1$ à 2.

3. Détergent liquide ou pulvérulent, à faible pouvoir moussant, selon les revendications 1 à 2, caractérisé en ce que le produit d'éthoxylation d'alcool gras de la formule (III) répond à la formule



dans laquelle R'' représente un radical alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, comportant de 8 à 22 atomes de carbone, et x a une valeur de 2 à 20.

4. Détergent liquide ou pulvérulent, à faible pouvoir moussant, selon la revendication 3, caractérisé en ce que R'' dans la formule (III) représente un radical alkyle comportant de 10 à 20 atomes de carbone et x a une valeur de 3 à 15.

5. Détergent liquide ou pulvérulent, à faible pouvoir moussant, selon les revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le savon de la formule (IV) répond à la formule



dans laquelle R''' représente un radical alkyle saturé ou insaturé, comportant de 8 à 22 atomes de carbone, et P représente de l'hydrogène, un alcali, de l'ammonium ou un alcanol-ammonium.

6. Détergent liquide ou pulvérulent, à faible pouvoir moussant, selon les revendications 1 à 5, caractérisé en ce que comme constituants non-surfactifs, sont contenus des épaississants, des agents de blanchiment, des agents de fixage, des enzymes, des stabilisants, des inhibiteurs de grisaille, des inhibiteurs de corrosion, des éclaircissants optiques, des colorants, des huiles parfumées et éventuellement d'autres additifs.

7. Détergent liquide ou pulvérulent, à faible pouvoir moussant, selon les revendications 1 à 6, caractérisé en ce que

EP 0 474 915 B2

la concentration de la fraction surfactive est de 0,3 à 20 g par litre.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55